

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 <b>C09D 201/04, 7/12, 127/12, 129/10, B01J 19/02, B65D 85/84</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO00/58414</b>
		(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP00/01756</b>		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 2000年3月23日(23.03.00)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平11/86898 1999年3月29日(29.03.99) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 富橋信行(TOMIHASHI, Nobuyuki)[JP/JP] 荻田耕一郎(OGITA, Koichiro)[JP/JP] 宮谷敏雄(MIYATANI, Toshio)[JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		

(54)Title: FLUORORESIN POWDER COATING COMPOSITION

(54)発明の名称 フッ素樹脂粉体塗料組成物

(57) Abstract

A fluororesin powder coating composition which gives a fluororesin film having a high whiteness; and various articles having on the outer surface a high-whiteness coating film obtained by applying the fluororesin powder coating composition. The fluororesin powder coating composition for film formation, which is for use in baking at 300 °C or higher, is characterized by containing surface-treated particles of rutile titanium oxide as a white pigment.

白色度の高いフッ素樹脂塗膜を与えるフッ素樹脂粉体塗料組成物を提供することができ、また、該フッ素樹脂粉体塗料組成物を塗装して得られる白色度の高い塗膜を外面に有する各種物品を提供する。300℃以上で焼付けを行なうフッ素樹脂粉体塗料組成物において、塗膜形成用フッ素樹脂組成物が白色剤として表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含むことを特徴とするフッ素樹脂粉体塗料組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	カンピア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 田 書

フッ素樹脂粉体塗料組成物技術分野

本発明は白色度の高いフッ素樹脂塗膜を与えるフッ素樹脂粉体塗料組成物および該フッ素樹脂塗膜を有する各種物品に関する。

背景技術

フッ素樹脂コーティングはフッ素樹脂の耐溶剤性、耐熱性、非粘着性、耐薬品性、電気絶縁性などの優れた性質を利用して、化学工業プラントの反応用や貯蔵用のタンク、反応塔、配管の内張り、攪拌機、加工用のロールなどの周辺化学装置機材の外面コーティングなどとして、広く使用されている。

ところでフッ素樹脂の粉体塗料は、塗装後に高温、特に300°C以上で焼き付けるためフッ素樹脂の熱分解による発泡が生じやすく、熱安定剤の添加が必須である。

しかし、この熱安定剤を添加することによりフッ素樹脂の分解はかなり抑えられるが、今度は熱安定剤が分解してしまうため、本来透明ないし白色であるフッ素樹脂塗膜がその分解残渣により焼き付け塗膜が褐色ないし黒色に変色してしまったり色むらが生じるという問題がある。変色の原因としてはフッ素樹脂の熱劣化も考えられる。

一方、近年、医薬や食品、医療衛生などの分野で化学物質の合成用や貯蔵用のタンクの汚れが暗色のコーティ

ングでは確認できないため、さらには美観や清潔感の点から、できるだけ白色に近い色とすることが求められている。

塗膜の色を白色にする方法の一般的な方法としては、塗料用の白色顔料を充填する方法がある。こうした白色顔料としては酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウムなどが知られている。しかし、本発明者らが実験を行なったところ、汎用の塗料用の白色顔料では色ムラが生じてしまい満足のいく塗膜は形成できなかつた。

また、別のアプローチとして熱安定剤を変更する方法も考えられる。しかしこのアプローチでも、熱安定剤を変えただけでは変色は抑えられなかった。しかも塗料用の白色顔料を配合すると相変わらず色ムラが生じてしまう。

本発明は、白色度の高いフッ素樹脂塗膜を与えるフッ素樹脂粉体塗料組成物を提供することを目的とする。

本発明はまた、該フッ素樹脂粉体塗料組成物を塗装して得られる白色度の高い塗膜を外面に有する各種物品を提供することを目的とする。

### 発明の開示

すなわち本発明は、300°C以上で焼付けを行なうフッ素樹脂粉体塗料組成物において、塗膜形成用フッ素樹脂組成物が白色剤として表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含むことを特徴とするフッ素樹脂粉体塗料組成物に関する。

本発明において前記塗膜形成用フッ素樹脂組成物は、

フッ素樹脂と熱安定剤と表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含む組成物であることが好ましく、またフッ素樹脂がパーフルオロ樹脂、特に溶融成形可能なパーフルオロ樹脂であり、熱安定剤が70°C以上の融点を有しているのが好ましい。

本発明はさらに、前記の本発明の塗料組成物を塗装し300°C以上で焼き付けて得られるフッ素樹脂塗膜であって白色度が60以上である塗膜、および該塗膜を表面に有する物品に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の粉体塗料の塗膜形成用フッ素樹脂組成物に使用するフッ素樹脂としては、300°Cでの焼付けに耐え得るフッ素樹脂である。このようなフッ素樹脂としてはパーフルオロ樹脂であっても、フッ化ビニリデン系共重合体やエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体などの非パーフルオロ樹脂であってもよいが、耐熱性や耐溶剤性、非粘着性、耐薬品性、電気絶縁性などが優れている点からパーフルオロ樹脂が好ましい。またパーフルオロ樹脂のうちでも塗膜形成性に優れピンホールが生じにくい点から、溶融成形が困難なポリテトラフルオロエチレン（PTFE）よりも、溶融成形可能なパーフルオロ樹脂が好ましい。

溶融成形可能なパーフルオロ樹脂としてはテトラフルオロエチレン（TFE）系の共重合体、たとえばTFEとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）の少なくとも1種

との共重合体が好ましい。特にT F E およびP A V E および／またはH F P の共重合体、具体的にはT F E - P A V E 共重合体（P F A）、T F E - H F P 共重合体（F E P）、T F E - P A V E - H F P 共重合体が好ましい。

P A V E としてはパーカルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、パーカルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）、パーカルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）などの1種または2種以上があげられ、特にP P V E が好ましい。

本発明の特徴の1つは、塗膜形成用フッ素樹脂組成物がフッ素樹脂のほかに、白色剤として表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含んでいることである。

本発明で使用する酸化チタンは、表面処理されていること、および結晶型がルチル型であることが必要である。後述する比較例に示すとおり、一般的の塗料用の白色顔料である未処理の酸化チタンでは色ムラが生じてしまい、また酸化チタンのもう一方の結晶型であるアナターゼ型の酸化チタンでも色ムラが生じてしまう。

ルチル型酸化チタンの表面処理剤としては酸化アルミニウムおよび／または酸化ケイ素を含むものが好ましく、さらに酸化ケイ素含有量の多いものが好ましい。

酸化チタンの平均粒径は特に限定されないが、通常市販されている大きさ、たとえば0.1～1.0 μm程度である。

本発明で特に好ましく使用される表面処理ルチル型酸化チタンとしては、たとえば石原産業（株）製のタイペーク（登録商標）C R - 9 0、C R - 9 5、C R - 9 7；ティカ（株）製のチタニックス（登録商標）R - 8 0 5；

デュポン社製のタイピュアー（登録商標）R-960、R-902などがあげられ、これらと同等の表面処理がなされたルチル型酸化チタンも同様に好ましく使用できる。

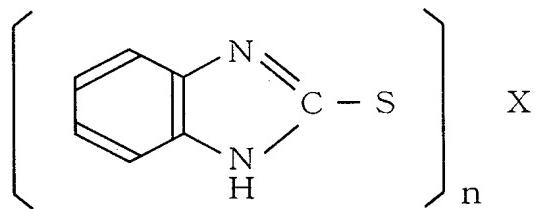
表面処理ルチル型酸化チタンの配合量は、フッ素樹脂100重量部（以下、「部」という）に対して0.1～10部、好ましくは0.5～10部、さらに好ましくは1～5部である。0.1部よりも少なくなると塗膜に目的とする白色度を与えることができず、20部を超えるとフッ素樹脂塗膜の非粘着性および耐食性が低下する。

本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物には熱安定剤が配合される。熱安定剤としては種々の公知の熱安定剤が使用できるが、各成分をドライ混合して粉体塗料組成物を調製する際、60℃以上、通常70℃以上になるため、熱安定剤は融点が70℃以上、好ましくは80℃以上のものを使用する。この点が熱安定剤に関して粉体塗料に特徴的な点である。

かかる熱安定剤としては、有機イオウ系熱安定剤、アミン系熱安定剤および／または金属粉末系熱安定剤を含むものが好ましくあげられる。

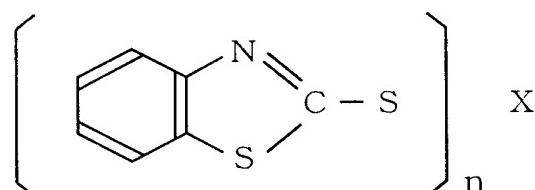
好ましい組合せとしては、有機イオウ系熱安定剤とアミン系熱安定剤との併用系、さらに有機イオウ系熱安定剤とアミン系熱安定剤と金属粉末系熱安定剤との併用系があげられる。

有機イオウ系熱安定剤としては、たとえば  
式（I）：



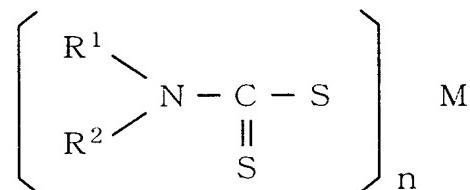
(式中、XはH、Z<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>またはCd、nは1～4の整数)で示されるベンゾイミダゾール系メルカプタン化合物;

式 (II) :



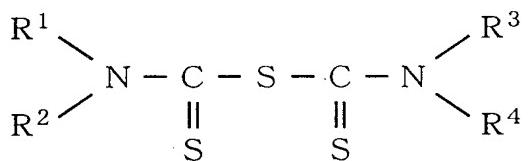
(式中、XはH、Z<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>またはCd、nは1～4の整数)で示されるベンゾチアゾール系メルカプタン化合物;

式 (III) :



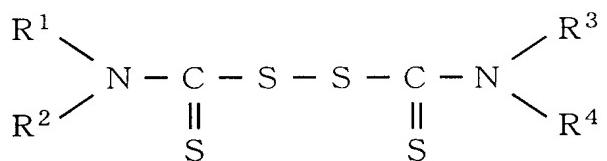
(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基、MはZ<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>、CdまたはCu、nは1～4の整数)で示されるチオカルバミン酸またはその塩;

式 (IV) :



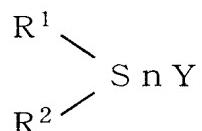
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示されるチウラムモノサルファイド；

式 (V) :



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示されるチウラムジサルファイド；または

### 式 (VI) :



(式中、Yはメルカプタン残基、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれも炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示される有機スズメルカプチド化合物の1種または2種以上があげられる。

具体例としては、たとえば式（I）で示される2メルカプトンベンゾチアゾール、2メルカプトンベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系メルカプタン化合物；式（II）で示される2-メルカプトベンゾチアゾー

ル亜鉛塩などのベンゾチアゾール系メルカプタン化合物；式（III）で示されるエチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などのチオカルバミン酸またはその塩；式（IV）で示されるテトラーメチルーチウラムモノサルファイドなどチウラムモノサルファイド；式（V）で示されるテトラーメチルーチウラムジサルファイド；式（VI）で示されるジブチル錫マレエード、ジブチル錫メルカプチドなどの有機スズメルカプチド化合物があげられる。

これらのうち熱安定性効果、耐薬品性の点からベンゾチアゾール系メルカプタン化合物が好ましく、特に2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩が好ましい。

アミン系熱安定剤としては、ベンゼン環を3個以上、好ましくは3～4個含む芳香族アミン系熱安定剤が好ましく、さらに融点が80℃以上のものが好適である。この芳香族アミン系熱安定剤は特に有機イオウ系熱安定剤と併用するときに分解温度の違いにより熱安定性効果を向上させる働きをする。

芳香族アミン系熱安定剤の具体例としては、たとえば4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、ジナフチルアミン、フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルシクロヘキシリ-p-フェニレンジアミン、アルドール-α-ナフチルアミン、ジフェニルアミンなどがあげられ、特に4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンが好ましい。

金属粉末系熱安定剤としては、コバルト粉末、鉄粉末、

亜鉛粉末、スズ粉末または銅粉末の1種または2種以上があげられる。金属粉末系熱安定剤は単独で使用するよりも前記有機イオウ系熱安定剤およびアミン系熱安定剤と併用することが好ましい。

有機イオウ系熱安定剤とアミン系熱安定剤と金属粉末系熱安定剤との比率は重量比で

50～100／0～50／0～50、好ましくは50～99／1～50／0～30である。

熱安定剤の配合量は、フッ素樹脂100部に対して0.1～3部、好ましくは0.5～3.0部である。0.1部よりも少ないと充分な熱安定効果が得られず、3部よりも多いと得られる塗膜の白色度が低下する。

特に好ましい熱安定剤の組合せとしては、式(II)で示される有機イオウ系熱安定剤と融点が80℃以上でベンゼン環を3個以上有する芳香族アミン系熱安定剤との組合せであり、さらに具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩と4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンとを望ましくは重量比で50／50～99／1の割合で組合せたものが好ましい。

本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物において、得られる塗膜の白色度を大きく低下させない限り、粉体塗料用の各種の添加剤を配合してもよい。こうした添加剤としては、たとえばカーボン繊維、チタン酸ウイスカー、フッ化カーボンなどの帯電防止剤、ガラス繊維、マイカなどの補強剤などがあげられる。

本発明の粉体塗料は従来と同様の方法により混合し調製することにより得られる。たとえばサンプルミル、V型ブレンダー、円錐型ブレンダー、リボンミキサーなど

の通常の混合機および粉碎機がいずれも特別な制限なしで使用しうる。また、組成物を有機媒体や水性媒体中に分散した液状または、スラリー状の形態として使用することもできる。

得られる粉体塗料の平均粒径は従来より使用されている範囲、たとえば $10\sim500\mu m$ 、好ましくは $20\sim300\mu m$ 程度である。

塗装方法も従来と同様の塗装法が採用でき、たとえば吹き付け、流動浸漬などの静電塗装法；回転成形によるライニングなどが適宜適用できる。

塗装されたのち塗膜は $300^{\circ}\text{C}$ 以上、通常 $300\sim400^{\circ}\text{C}$ で焼き付けられる。形成する塗膜の厚さは $30\sim5000\mu m$ の範囲とされるが、具体的な膜厚は目的や用途に応じて適宜選定すればよく、1回で厚塗りしてもよいし、1回の塗装膜厚を $30\sim150\mu m$ とし複数回重ね塗りしてもよい。重ね塗りする場合は1回ごとに焼付けを行なう方が膜厚調整の点から好ましい。

塗装する基材は従来フッ素樹脂粉体塗料を塗装し得る基材であれば限定されない。たとえばアルミニウム、ステンレススチール、Ni合金、金属ダイカストなどの金属系基材；ガラス、碍子などのセラミック系基材などが例示できるが、これらのみに限定されるものではない。

基材の種類によっては、基材の塗装すべき表面に、予めサンドブラスト処理や酸化皮膜処理などの表面処理を施すことも有効である。また、プライマー層を形成することもよい。特にプライマー層を形成することにより、得られる塗膜の色ムラをさらに抑えることができる。

本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物を用いるときは、

白色度( L 値)が 60 以上の白色に富む塗膜が得られる。さらに、前記の好ましい表面処理ルチル型酸化チタンの量を増やし、かつ前記の好ましい熱安定剤を組合せて使用することにより、白色度が 70 以上、さらには 80 以上の塗膜までも形成することができる。

本発明は、かかる白色度の高いフッ素樹脂塗膜を表面に有する物品にも関する。具体的な物品としては、たとえば反応タンク、貯蔵タンク、配管、攪拌機、ロール、弁、反応塔、遠心脱水機などの化学物質と接触する面の化学装置機材のコーティングなどとして本発明の塗膜を用いる物品が例示できるが、これらのみに限定されるものではない。

特に本発明の物品は、白色度が高く汚れの検出が容易なため、医薬、食品、医療衛生などの分野で使用される物品として好適である。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

平均粒径 60 μm の FEP 粉体塗料(ダイキン工業(株)製の NC1500) 10 kg を 4 枚羽根攪拌翼を備えた攪拌室の大きさが 50 リットルの攪拌機(昭和エンジニアリング(株)製のスピードニーダー)に投入し、ついで 4,4-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンと 2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩とコバルト粉末との 3 : 3 : 2 (重量比) の混合物(表 1 の安定剤種類 I) を 0.2 kg および表面処理ルチル型酸化チタン(酸化アルミニウム / 酸化ケイ素の重量比が 2 ~ 5 / 3 ~ 5 の混合物で表面処理されたもの。石原産業

(株) 製のタイペーク C R - 9 3 ) を 0 . 5 k g 投入し、  
1 5 0 0 r p m で 3 0 分間ドライブレンドして F E P 系  
粉体塗料を製造した。

この F E P 系粉体塗料をつぎのようにアルミニウム板  
および鉄板に粉体塗装し、焼き付け、得られた塗膜の白  
色度 (L 値) 、色ムラおよび発泡の有無を調べた。結果  
を表 1 に示す。

#### (白色度)

表面にプライマー層 (ダイキン工業(株) 製の E K 1  
9 5 9 D G N ) が設けられたアルミニウム板 (1 0 0 ×  
1 0 0 × 1 . 5 m m ) に、静電塗装機 (小野田セメント  
(株) 製の G X 3 3 0 0 ) を用いて印加電圧 4 0 k V に  
て粉体塗料を焼付け後の膜厚が約 1 0 0 μ m となるよう  
に静電塗装する。塗装後、電気炉中で 3 5 0 °C で 3 0 分  
間焼き付ける。ついで同じ塗装を 2 回繰り返し (3 回目  
の焼付け条件は 3 4 0 °C × 6 0 分間) 、合計膜厚が約  
2 5 0 ~ 3 0 0 μ m のフッ素樹脂塗膜が形成されたテス  
トパネルを作製する。この塗膜をスガ試験機(株) 製の  
S M カラーコンピュータ (型式 S M - 7 ) により、白色  
度 (L 値) を測定する。

#### (色ムラ)

白色度の測定用に作製したテストパネルの塗膜を目視  
で観察し、つぎの基準で評価する。

A : 色ムラがない。

B : 若干色ムラがある。

C : 明らかに色ムラがある。

#### (発泡度)

サンドブラスト処理した鉄板にプライマー (ダイキン

工業（株）製のEK1083GB）を塗装し90℃で10分間、乾燥後380℃で10分間焼き付ける。さらにプライマー（ダイキン工業（株）製のEK1883GB）を塗装、乾燥、焼付けする。このプライマー層面に10cm×10cmの長方形の型枠を載置し、型枠内に粉体塗料を焼付け後に膜厚が約2000μmとなるよう充填する。型枠を静かに取り外したのち、340℃にて14時間電気炉中で焼成し、焼成後の塗膜の発泡状態を目視で観察し、つぎの基準で評価する。

- A：発泡が認められなかった。
- B：わずかに発泡が認められた。
- C：全面に発泡が認められた。

#### 実施例2～6

実施例1において、熱安定剤の種類および量、酸化チタンの量を表1に示すとおりに変更したほかは実施例1と同様にしてフッ素樹脂粉体塗料を調製し、実施例1と同様に白色度（L値）、色ムラおよび発泡度を調べた。結果を表1に示す。

実施例5～6で使用した熱安定剤は4,4-ビス（ $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル）ジフェニルアミンと2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩の1:1（重量比）（表1の安定剤種類II）である。

#### 比較例1～6

実施例1において、熱安定剤の種類および量、酸化チタンの量を表1に示すとおりに変更したほかは実施例1と同様にしてフッ素樹脂粉体塗料を調製し、実施例1と同様に白色度（L値）、色ムラおよび発泡度を調べた。結果を表1に示す。

比較例 1～2 では熱安定剤を使用せず、比較例 3～4 では熱安定剤として 2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩とジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミンとの 1：1（重量比）（表 1 の安定剤種類 III）を使用した。また比較例 5 では白色剤として表面処理されていないルチル型酸化チタン（古河鉱業（株）製の FR-22）を使用し、比較例 6 では表面処理されていないアナターゼ型酸化チタン（古河鉱業（株）製の FA-65）を使用した。

#### 実施例 7～8

フッ素樹脂として PFA 粉体塗料（ダイキン工業（株）製の AC5500）を用い、表 1 に示す熱安定剤および白色剤を使用したほかは実施例と同様にしてフッ素樹脂粉体塗料を調製し、実施例 1 と同様にして白色度、色ムラおよび発泡度を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 7

実施例 7において、熱安定剤の種類および量、酸化チタンの量を表 1 に示すとおりに変更したほかは実施例 6 と同様にしてフッ素樹脂粉体塗料を調製し、実施例 7 と同様に白色度（L 値）、色ムラおよび発泡度を調べた。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例番号	フッ素樹脂	熱安定剤		白色剤		白色度(L値)	色ムラ	発泡度
		種類	量(重量部)	種類	量(重量部)			
1	FEP	I	2	CR-93	5	77.7	A	A
2	FEP	I	2	CR-93	3.5	72.8	A	A
3	FEP	I	2	CR-93	2.5	68.1	A	A
4	FEP	I	1	CR-93	2.5	76.5	A	B
5	FEP	II	2	CR-93	5	80.8	A	A
6	FEP	II	2	CR-93	3.5	78.1	A	A
7	PFA	I	2	CR-93	3.5	73.0	A	A
8	PFA	II	2	CR-93	3.5	77.3	A	A
比較例1	FEP	—	—	CR-93	2.5	74.4	C	C
比較例2	FEP	—	—	CR-93	0.5	76.2	B	C
比較例3	FEP	III	2	CR-93	5	56.6	A	A
比較例4	FEP	III	0.5	CR-93	5	59.1	A	C
比較例5	FEP	I	2	FR-22	2.5	60.2	B	C
比較例6	FEP	I	2	FA-65	5	58.9	B	C
比較例7	PFA	III	2	CR-93	5	53.3	A	A

産業上の利用可能性

本発明によれば、白色度の高いフッ素樹脂塗膜を与えるフッ素樹脂粉体塗料組成物を提供することができ、また、該フッ素樹脂粉体塗料組成物を塗装して得られる白色度の高い塗膜を外面に有する各種物品を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 300°C以上で焼付けを行なうフッ素樹脂粉体塗料組成物において、塗膜形成用フッ素樹脂組成物が白色剤として表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含むことを特徴とするフッ素樹脂粉体塗料組成物。
2. 前記表面処理されたルチル型酸化チタン粒子が、酸化アルミニウムおよび／または酸化ケイ素で表面処理されたルチル型酸化チタンである請求の範囲第1項記載の塗料組成物。
3. 前記塗膜形成用フッ素樹脂組成物が、フッ素樹脂と熱安定剤と表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を含む請求の範囲第1項または第2項記載の塗料組成物。
4. 前記塗膜形成用フッ素樹脂組成物が、フッ素樹脂100重量部に対して熱安定剤0.3～3重量部および表面処理されたルチル型酸化チタン粒子0.5～10重量部を含む請求の範囲第3項記載の塗料組成物。
5. 前記フッ素樹脂がパーフルオロ樹脂である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の塗料組成物。
6. 前記パーフルオロ樹脂が、溶融成形可能なパーフルオロ樹脂である請求の範囲第5項記載の塗料組成物。
7. 前記パーフルオロ樹脂が、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)および／またはヘキサフルオロプロピレンの共重合体である請求の範囲第6項記載の塗料組成物。
8. 前記熱安定剤が、70°C以上の融点を有する熱安定剤である請求の範囲第3項～第7項のいずれかに記載の塗料組成物。

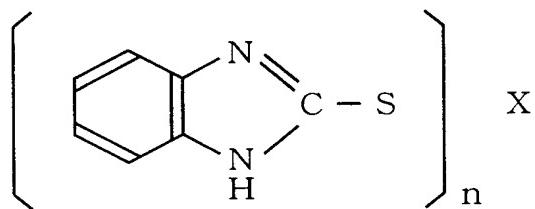
9. 前記熱安定剤が、有機イオウ系熱安定剤、アミン系熱安定剤および／または金属粉末系熱安定剤を含む請求の範囲第3項～第8項のいずれかに記載の塗料組成物。

10. 前記熱安定剤が、有機イオウ系熱安定剤とアミン系熱安定剤とを併用してなる請求の範囲第9項記載の塗料組成物。

11. 前記熱安定剤が、有機イオウ系熱安定剤とアミン系熱安定剤と金属粉末系熱安定剤とを併用してなる請求の範囲第9項記載の塗料組成物。

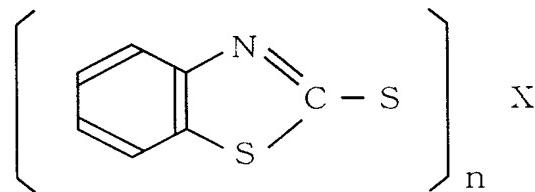
12. 前記有機イオウ系熱安定剤が、

式 (I) :



(式中、XはH、Z<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>またはC<sub>d</sub>、nは1～4の整数)で示されるベンゾイミダゾール系メルカプタン化合物;

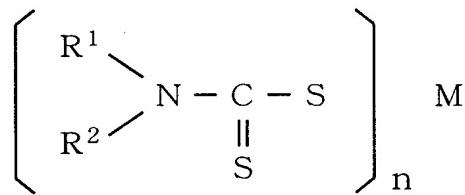
式 (II) :



(式中、XはH、Z<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>またはC<sub>d</sub>、nは1～4の整数)で示されるベンゾチアゾール系メルカプタン

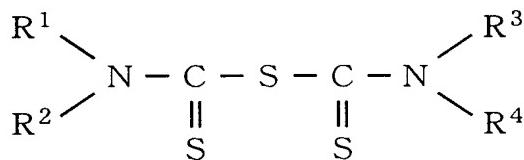
化 合 物 ；

式 (III) :



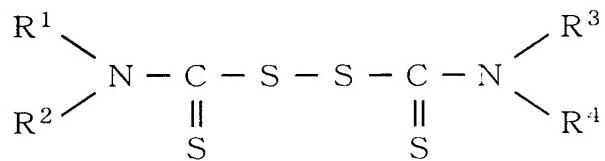
(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基、MはZ<sub>n</sub>、S<sub>n</sub>、CdまたはCu、nは1～4の整数)で示されるチオカルバミン酸またはその塩；

式 (IV) :



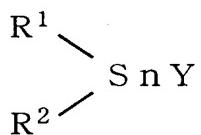
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示されるチウラムモノサルファイド；

式 (V) :



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示されるチウラムジサルファイド；または

式 (VI) :



(式中、Yはメルカプタン残基、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれも炭素数2～16のアルキル基またはアリール基)で示される有機スズメルカプチド化合物

の1種または2種以上である請求の範囲第9項～第11項のいずれかに記載の塗料組成物。

13. 前記有機イオウ系熱安定剤が、式(II)で示されるベンゾチアゾール系メルカプタン化合物である請求の範囲第12項記載の塗料組成物。
14. 前記有機イオウ系熱安定剤が、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩である請求の範囲第12項記載の塗料組成物。
15. 前記アミン系熱安定剤が、ベンゼン環を3個以上含む芳香族アミン系熱安定剤である請求の範囲第3項～第14項のいずれかに記載の塗料組成物。
16. 前記芳香族アミン系熱安定剤が、80℃以上の融点を有する化合物である請求の範囲第15項記載の塗料組成物。
17. 前記芳香族アミン系熱安定剤が、4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンである請求の範囲第16項記載の塗料組成物。
18. 前記金属粉末系熱安定剤が、コバルト粉末、鉄粉末、亜鉛粉末、スズ粉末または銅粉末の1種または2種以上である請求の範囲第3項～第9項または第11項～

第 1 5 項のいずれかに記載の塗料組成物。

19. 前記熱安定剤が、式 (II) で示される有機イオウ系熱安定剤と融点が 80 ℃ 以上でベンゼン環を 3 個以上有する芳香族アミン系熱安定剤とを含む請求の範囲第 3 項～第 7 項のいずれかに記載の塗料組成物。
20. 前記熱安定剤が、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩と 4, 4-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) ジフェニルアミンとを含む請求の範囲第 1 9 項記載の塗料組成物。
21. 前記熱安定剤が、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩と 4, 4-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) ジフェニルアミンとを重量比で 50 / 50 ~ 99 / 1 の割合で含む請求の範囲第 1 9 項記載の塗料組成物。
22. 請求の範囲第 1 項～第 2 1 項のいずれかに記載の粉体塗料組成物を塗装し 300 ℃ 以上で焼き付けて得られるフッ素樹脂塗膜であつて、白色度が 60 以上である塗膜。
23. 白色度 (L 値) が 70 以上である請求の範囲第 2 2 項記載の塗膜。
24. 請求の範囲第 2 2 項または第 2 3 項に記載の塗膜を表面に有する物品。
25. 内面に請求の範囲第 2 2 項または第 2 3 項記載の塗膜を有する医薬、食品または医療衛生用のタンク。
26. 外面に請求の範囲第 2 2 項または第 2 3 項記載の塗膜を有する化学装置機材。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01756

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 201/04, 7/12, 127/12, 129/10  
B01J 19/02, B65D 85/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 201/04, 7/12, 127/12-127/20, 129/10  
B01J 19/02, B65D 85/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 6493, A1 (Daikin Kogyo Co., Ltd.), 09 January, 1980 (09.01.80), Claims, page 2, line 16 to page 3, line 10; page 7, line 1 to page 12, page 4; Examples & JP, 55-9603, A & JP, 55-9604, A & US, 4276214, A	1-26
Y	EP, 7514, A1 (Daikin Kogyo Co., Ltd.), 06 February, 1980 (06.02.80), Claims; page 1, line 1 to page 3, line 8; page 6, line 9 to page 12, line 21; Examples & JP, 55-16057, A & US, 4248763, A	1-26
Y	JP, 55-16058, A (Daikin Industries, Ltd.), 04 February, 1980 (04.02.80), Claims; page 1, lower right column, line 5 to page 2, upper right column, line 9; page 3, upper right column, line 8 to page 4, lower right column, line 8; example (Family: none)	1-26
Y	US, 3941603, A (E.I. Du Pont de Nemours & Company),	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report  
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01756

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	02 March, 1976 (02.03.76), Claims & DE, 2504037, A1 & BE, 825069, A0 & NL, 7501169, A & JP, 50-109220, A & DK, 7500342, L & FR, 2259884, A1 & GB, 1500021, A & CA, 1043510, A1 & IT, 1031304, B	
Y	JP, 52-109351, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 13 September, 1977 (13.09.77), Claims (Family: none)	1-26
Y	JP, 8-259743, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims; Par. Nos. [0003] to [0004] (Family: none)	1-26
Y	EP, 226118, A2 (Merck Patent gesellschaft mit Beschränkter Haftung), 24 June, 1987 (24.06.87), Ansprüche & DE, 3544260, A1 & JP, 62-146181, A & BR, 8606140, A & US, 4738356, A & SU, 1572408, A3 & CA, 1283372, C & KR, 9505131, B1	25-26
Y	JP, 63-6078, A (Nippon Zeon Co., Ltd. et al.), 12 January, 1988 (12.01.88), Claims (Family: none)	25-26
Y	JP, 60-155946, U (Daikin Industries Ltd.), 17 October, 1985 (17.10.85), Claims of Japanese Utility Model (Family: none)	25-26

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 201/04, 7/12, 127/12, 129/10  
B01J 19/02, B65D 85/84

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 201/04, 7/12, 127/12-127/20, 129/10  
B01J 19/02, B65D 85/84

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	E P, 6493, A1 (Daikin Kogyo Co., Ltd.) , 9. 1月. 1980 (09. 01. 80) , Claims, 第2頁第16行-第3頁第10行, 第7頁第1行-第12頁第4頁, Examples & J P, 55-9603, A & J P, 55-9604, A & U S, 4276214, A	1-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

20.06.00

## 国際調査報告の発送日

04.07.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 昌 広 印

4V 9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## C(続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	E P, 7514, A1 (Daikin Kogyo Co., Ltd.) , 6. 2月. 1980 (06. 02. 80) , Claims, 第1頁第1行—第3頁第8行, 第6頁第9行—第12頁第21行, Examples & J P, 55-16057, A & U S, 4248763, A	1-26
Y	J P, 55-16058, A (ダイキン工業株式会社) , 4. 2月. 1980 (04. 02. 80) , 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第5行—第2頁右上欄第9行, 第3頁右上欄第8行—第4頁右下欄第8行, 実施例 (ファミリーなし)	1-26
Y	U S, 3941603, A (E. I. Du Pont de Nemours & Company), 2. 3月. 1976 (02. 03. 76) , Claims & D E, 2504037, A1 & B E, 825069, A0 & N L, 7501169, A & J P, 50-109220, A & D K, 7500342, L & F R, 2259884, A1 & G B, 1500021, A & C A, 1043510, A1 & I T, 1031304, B	1-26
Y	J P, 52-109351, A (石原産業株式会社) , 13. 9月. 1977 (13. 09. 77) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26
Y	J P, 8-259743, A (東洋インキ製造株式会社) , 8. 10月. 1996 (08. 10. 96) , 特許請求の範囲, [0003] - [0004] (ファミリーなし)	1-26

## C(続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	<p>E P, 2 2 6 1 1 8, A 2            (Merck Patent gesellschaft mit beschränkter Haftung),            2 4. 6月. 1 9 8 7 (2 4. 0 6. 8 7),            Ansprüche            &amp;DE, 3 5 4 4 2 6 0, A 1            &amp;JP, 6 2 - 1 4 6 1 8 1, A            &amp;BR, 8 6 0 6 1 4 0, A            &amp;US, 4 7 3 8 3 5 6, A            &amp;SU, 1 5 7 2 4 0 8, A 3            &amp;CA, 1 2 8 3 3 7 2, C            &amp;KR, 9 5 0 5 1 3 1, B 1</p>	25-26
Y	<p>J P, 6 3 - 6 0 7 8, A (日本ゼオン株式会社 外1名),            1 2. 1月. 1 9 8 8 (1 2. 0 1. 8 8),            特許請求の範囲            (ファミリーなし)</p>	25-26
Y	<p>J P, 6 0 - 1 5 5 9 4 6, U (ダイキン工業株式会社),            1 7. 1 0 月. 1 9 8 5 (1 7. 1 0. 8 5),            実用新案登録請求の範囲            (ファミリーなし)</p>	25-26